Über das Hentriakonten.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Herbert Kranz

aus Nogowschütz
Kr. Gr.-Strelitz O/S.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Mai 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

Referent: Professor Dr. Rudolf Pummerer.

Dekan: Professor Dr. Rudolf Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter.

Aufbau.

A. Allgemeiner Teil.

1. Einleitung 5
2. Zweck der Untersuchung 5
3. Ausgangsmaterial 5
4. Literaturangaben 6
5. Ergebnis 9

B. Experimenteller Teil.

1. Vorversuche zur Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes aus Myricylalkohol 11
2. Darstelluug des gesuchten Kohlenwasserstoffes . . 14
3. Quantitative Bestimmung der Doppelbindung . . . 21
4. Dibromid 23
5. Versuche zur Polymerisation 24
6. Hydrierung 25
7. Ozonisierung 27

A. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Das Styrol ist unter den Äthylenkohlenwasserstoffen mit endständiger Doppelbindung unzweifelhaft der interessanteste. Seine leichte Polymerisation, die ja bekanntlich im Gegensatz zum einfachsten Vertreter dieser Reihe — dem Äthylen — ohne äußeren Anlaß vonstatten geht, führt man wohl mit Recht einmal auf seinen asymmetrischen Bau zurück. Den größten Einfluß übt sicher der substituierende Phenylrest aus.

Zweck der Untersuchung.

Uns interessierte nun die Frage, welche Eigenschaften ein analog gebauter Kohlenwasserstoff besitze, der statt des Phenylrestes einen rein aliphatischen Substituenten trägt. Eine möglichst lange Kohlenstoffkette schien uns als Substituent am geeignetsten. Diese Frage gewinnt durch folgende Überlegung an Bedeutung.

Will man beim Kautschuk- und Guttaperchakohlenwasserstoff eine lineare Polymerisation von Isopren zu einer langen Kette annehmen, so müßte schließlich ein Kohlenwasserstoff resultieren, der — natürlich neben anderen Doppelbindungen — eine endstündige Doppelbindung aufzuweisen hat.

Ausgangsmaterial.

Der Myricylalkohol des Karnaubawachses mit seiner Kohlenstoffkette von 30 oder 31 Kohlenstoffatomen — auf die Unstimmigkeiten der Literaturangaben über die Anzahl der Kohlenstoffatome kom-

men wir noch zurück — bot ein günstiges, besonders nach dem von uns eingeschlagenen Verfahren leicht zugängliches Ausgangsmaterial. Wir durften hoffen, von dem Alkohol aus nach bekannten Verfahren zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff zu gelangen.

Literaturangaben.

Unter dem Namen „Melen" wird in Lehrbüchern, wie Prager-Jakobson und Bernthsen, und Nachschlagwerken, wie Beilstein, unter der Rubrik „Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n}" ein Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{60}$ beschrieben. Zuerst von Ettling[1]) durch Destillation von Bienenwachs dargestellt, wird er später von Brodie[2]) nochmals aus gereinigtem Bienenwachs, also aus natürlichem Palmitinsäureester des Bienenwachsmyricylalkohols, von Brodie „Myricin" genannt, durch „trockene Destillation" gewonnen und mit Bezugnahme auf Ettling als Homologes des „ölbildenden Gases" also des Äthylens angesprochen. Er gibt den Schmelzpunkt nach mehrfacher Reinigung zu 62° an. Er führt auch eine Analyse an:

Ber.	85,71% C	14,28% H
Gef.	85,31% C	14,44% H

Experimentelle Beweise für die ungesättigte Natur seines Kohlenwasserstoffes fehlen. Es ist anzunehmen, daß dahinzielende Versuche aus Substanzmangel unterblieben, da er selbst für das andere Destillationsprodukt, die Palmitinsäure, angibt, so geringe Mengen erhalten zu haben, daß erst mehrfache Destillation eine zur Reinigung hinreichende Menge ergaben. Die Angaben über das Melen im Beilstein[3]) stammen aus dieser Quelle.

A. Pictet[4]) hat später, veranlaßt durch die Auffindung eines Kohlenwasserstoffes $C_{30}H_{60}$ im Va-

1) A. 71, 156 (A. 47, 259; A. 2, 225).
2) A. 71, 156.
3) Beilstein, 4. Aufl. St. 227.
4) C. 1915 II. 248 (B. 48, 928).

kuumteer, im Benzolextrakt von Steinkohle u. a. das Brodie'sche Melen nochmals dargestellt und untersucht. Er findet den Schmp. 62—63° und den Kochpunkt 218° bei 0,5 mm. Nach seinen Angaben ist der Kohlenwasserstoff beständig gegen Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung, gegen heiße konz. Schwefelsäure und Salpetersäure. Der Kohlenwasserstoff reagiert mit Brom erst bei 250°, während in Tetrachlorkohlenstofflösung bei direktem Sonnenlicht Substitution eintritt. Mit einem Wort der Kohlenwasserstoff ist gesättigt. Mischproben mit seinen Kohlenwasserstoffen und dem Brodie'schen geben keine Depression des Schmelzpunktes.

Nach dieser Angabe sind die Angaben über das Melen im Ergänzungsband von Beilstein[5]) korrigiert, ohne daß das Melen einen anderen Platz gefunden hätte.

Nach Gill und Forest[6]) soll aus den Oleinen des Wollfettes u. a. auch ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{30}H_{60}$ und dem Molekulargewicht 420 durch Destillation im Vakuum gewonnen worden sein.

Funcke[7]) untersuchte nochmals die Destillationsprodukte des Bienenwachses und beschreibt die erhaltene Kohlenwasserstoffraktion als ein sehr uneinheitliches Gemenge von Kohlenwasserstoffen von 25—30 Kohlenstoffatomen gesättigter und ungesättigter Natur.

Im Gegensatz dazu konnte ich durch Destillation des Palmitinsäureesters des Myricylalkohols — d. i. ja nach Brodie der Hauptbestandteil des Bienenwachses — einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellen und dafür genügend experimentelles Beweismaterial erbingen.

Über einen ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel $C_{31}H_{64}$ bestehen nur zwei Angaben. Nach

---

5) Beilstein, 4. Aufl., 1. Ergänzungswerk St. 99.
6) C. 1910 II. 1201 (Journ. Am. chem. Soc. 26, 665).
7) C. 1921 III. 997 (Arch. d. Pharm. 259, 93—101).

Moll[8]) soll er in Teerölen gefunden worden sein. Von Grün und Ulbrich[9]) werden zwei isomere Kohlenwasserstoffe beschrieben, die aus dem durch Reduktion von Palmiton gewonnenen Alkohol durch Wasserabspaltung mit Hilfe von β-Naphtalinsulfosäure dargestellt wurden. Auch werden daselbst die dazugehörigen beiden Dibromide beschrieben. Es handelt sich hier aber um einen Kohlenwasserstoff, der die Doppelbindung in der Mitte trägt, während der von mir dargestellte Kohlenwasserstoff die Doppelbindung am Ende hat, was ja schon allein aus der Entstehung hervorgeht. Die primäre Natur des Myricylalkohols ist von Stürke[10]) festgestellt worden, durch Messung der bei der Destillation mit Natronkalk entstandenen Wasserstoffmenge. Außerdem konnte ich bei der Ozonidspaltung meines Kohlenwasserstoffes Ameisensäure nachweisen. Noch ein paar Worte über die Unstimmigkeiten die in den Literaturangaben über die Länge der Kohlenstoffkette des Myricylalkohols vorhanden sind.

Ohne auf die verschiedenen Gründe für oder gegen eine der Kohlenstoffatomzahlen, die die einzelnen Verfasser angeben, eingehen zu können, gebe ich nur eine kleine Übersicht über die Arbeiten, die sich wirklich um die Aufklärung der Fragen, ob 30 oder 31 Kohlenstoffatome, ob Bienenwachs- und Karnaubawachsmyricylalkohol identisch sind, bemühen. Eine ähnliche Zusammenstellung findet man übrigens schon bei Heiduschka und Gareis[11]). Nach Maskelyne[12]), Pieverling[13]), Stürcke[14]), Heiduschka und Gareis — übrigens die umfassendste Arbeit auf diesem Gebiete — und Gottfried und Ulzer[15]) hat der Myricylalkohol des

8) C. 1914 I. 925 (Z. angew. Chem. 26, 792/98).
9) C. 1926 I. 3218 (Journ. Chem. Soc. London 99, 2297).
10) A. 223, 283.
11) J. pr. Ch. 99, 293.
12) Z. 1869, 300.
13) A. 183, 344.
14) A. 223, 283.
15) C. 1926 II. 555/56.

Karnaubawachses die Formel $C_{30}H_{62}O$ und ist von dem des Bienenwachses verschieden. Nach Gaskard[16]), der die Alkohole für identisch hält, und nach Lipp und Popp[17]) kommt dem fraglichen Alkohol die Formel $C_{31}H_{64}O$ zu.

Ergebnis.

Ohne die Frage endgültig entscheiden zu wollen, das ist ja nicht Zweck der Arbeit, muß ich für den von mir dargestellten Myricylalkohol aus Karnaubawachs die Formel $C_{31}H_{64}O$ annehmen.

Die Bromtitrationswerte des daraus dargestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffes, die Analysen des dargestellten Dibromids, der Schmelzpunkt des hydrierten Kohlenwasserstoffes, die Mischprobe des erhaltenen hydrierten Kohlenwasserstoffes mit dem aus Palmiton nach Krafft dargestellten Hentriakontans, bei der keine Schmelzpunktdepression beobachtet wurde, die Molekulargewichtsbestimmungen des ungesättigten wie des gesättigten Kohlenwasserstoffs und endlich der Schmelzpunkt der durch Ozonisierung des Olefins erhaltenen Säure geben uns genug Anlaß, diesen Standpunkt einzunehmen. Ich möchte mich der Erklärung anschließen, die im Lehrbuch von Prager-Jakobson für die erhaltenen verschiedenen Resultate gegeben wird. Danach würde der Grund dafür in einer nach Jahrgang und Herkunft verschiedenen Zusammensetzung des Karnaubawachses zu suchen sein. Tatsächlich stand mir ein gelegentlich früher dargestellter Myricylalkohol aus Karnaubawachs zur Verfügung, der im Gegensatz zu dem von mir dargestellten Alkohol (Schmp. 87°) den Schmp. 85,5° zeigte, der auch durch einfaches Umkristallisieren nicht zu erhöhen war.

Es ist also gelungen, entgegen den Angaben der Literatur, durch Destillation des Palmitinsäureesters des Myricylalkohols aus Karnaubawachs,

---

16) C. V. 2, 421 (1893) (J. Ph. et Chim. (5) 28, 49—54) C. 1920 III. 126.

17) Dissertation München T. H. 1916.

(dieser Ester ist ja sozusagen künstliches Bienenwachs) in guter Ausbeute einen ungesättigten Kohlenwasserstoff darzustellen und einen Beitrag zur Aufklärung der Frage, ob der Alkohol des Karnaubawachses 30 oder 31 Kohlenstoffatome hat, zu liefern.

B. Experimenteller Teil.

Vorversuche.

Das Karnaubawachs, das zur Darstellung des Myricylalkohols dienen sollte, wurde grob zerschlagen und dann in der Kugelmühle zu einem feinen Pulver zermahlen. Das Verfahren, das wir zur Gewinnung des Alkohols einschlugen, ist der Ley'schen[1]) Vorschrift zur Handelsanalyse der Wachse nachgebildet.

Das Wachs wird mit alkoholischer Kalilauge unter Zusatz von Benzol verseift. Das Verfahren wird auch von van der Scheer[2]) empfohlen, nur mit dem Unterschied, daß er Xylol statt Benzol verwendet. Ich habe jedoch gefunden, daß der Schmelzpunkt des erhaltenen Alkohols bei Verwendung von Benzol höher liegt als der Schmelzpunkt des aus Xylol gewonnen. Ich empfehle daher die Verwendung von Benzol.

Zweckmäßig verwendet man den in der zitierten französischen Zeitschrift[1]) beschriebenen und abgebildeten Apparat. Das ist ein Rundkolben, der seitlich in ungefähr halber Höhe einen Tubus hat, in den ein Hahn mit ziemlich weiter Bohrung eingeschliffen ist. Nach dem Verseifen fügt man heißes Wasser zu. Es bilden sich zwei Schichten, eine obere benzolische, die den Alkohol enthält und eine untere, die alkoholische Seifenlösung, die nun durch den Hahn abgelassen wird. Nach Ley wird nun die benzolische Lösung eingedampft. Der Rückstand wird im Amylalkohol, der mit konz. Salzsäure versetzt ist heißgelöst zur Trennung von beigemengten

1) C. 1912 II. 456 (Journ. Pharm. et Phys. (7) 5, 577/88).
2) C. 1915 II. 650 (Journ. of. Biolog. Chem. 18, 463).

Kohlenwasserstoffen, die dabei ungelöst bleiben. Da bei drei Portionen glatte Lösung eintrat, konnte ich auf die Abwesenheit von Kohlenwasserstoff schließen und gingen von dieser Reinigung ab. Wie ich beobachtete, schied sich beim Abkühlen der benzolischen Lösung der Alkohol kristallin ab. Er zeigte sofort — in allen Portionen — den Schmp. 87,5—88°. Da damit der höchste angegebene Schmelzpunkt (88°) nahezu erreicht war, wie sie zum Beispiel von Gottfried[3]) durch Destillation des Essigsäureesters im Vakuum vorgeschlagen wird. Gottfried erzielt nach diesem Verfahren einen Schmelzpunkt von 88°, bei einer Ausbeute von nur 45%.

Das Ley'sche Verfahren in der von uns abgeänderten Form gestattet, größere Mengen Wachs in kürzester Zeit zu verarbeiten und dabei mühelos in guter Ausbeute ein reines Produkt zu erhalten. Es ist also entschieden dem Weg, den die Mehrzahl der Verfasser, die über Myricylalkohol gearbeitet haben, — der Extraktion der getrockneten Seifen mit Petroläther — vorzuziehen.

Folgendes Beispiel möge den Gang des Verfahrens erläutern. Verwendet wurde ein Rundkolben beschriebener Form von beiläufig 2 l Inhalt. Die angegebenen Mengen sind so gewählt, daß das Flüssigkeitsniveau gerade unterhalb des Tubus gehalten wird und ein bequemes Ablassen durch den Hahn erfolgen kann.

80 g Wachs, 200 ccm alkoholischer Kalilauge, erhalten durch Auflösen von 45 g festem Kaliumhydroxyd (in 1 l absoluten Alkohols durch Kochen und nachheriges Filtrieren) und 400 ccm Benzol werden unter Anwendung eines Luftbades (Babotrichter) in dem Kolben, der natürlich einen guten Rückflußkühler trägt, zum Sieden erhitzt und 20 Minuten im Kochen erhalten. Dann werden 400 ccm heißes Wasser zugegeben und nochmals 10 Minuten lang

3) C. 1926 III. 556 (Chem. Umschau a. d. Gebiete der Fette usw. 33, 141/45).

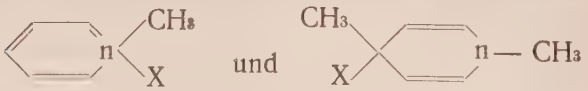
gekocht. Man entfernt nun die Flamme. Nach Trennung der Flüssigkeit in eine obere benzolische Schicht und eine untere — die alkoholische Seifenlösung, was in 2—3 Minuten vollständig geschehen ist, wird noch heiß die untere Schicht durch den seitlich angebrachten Hahn abgelassen. Man löst zu diesem Zweck die Verbindung zum Rückflußkühler und dreht den Kolben. Bei Einhaltung der angegebenen Mengen ist nicht zu befürchten, daß Lösung durch den Kolbenhals ausfließt. Die im Kolben zurückgebliebene benzolische Schicht wird nochmals mit 400 ccm Wasser versetzt und 10 Minuten lang gekocht. Man zieht wieder die untere Schicht ab und gießt die benzolische Lösung in ein bereitgehaltenes Becherglas aus. Beim Erkalten kristallisiert der Alkohol aus, der abgenutscht wird und nach dem Trocknen (das Benzol haftet sehr hartnäckig an den feinen Kristallen) den Schmp. 87° zeigt. Man erhielt so 33 g Alkohol. Die Ausbeute beträgt also, wenn man das verwendete Wachs als reinen Cerotinsäureester des Alkohols in Rechnung stellt, — es ist aber bei weitem nicht reiner Ester — 74,3% ber. 44 g gef. 33 g. Man kann leicht in einem Arbeitstage von 8 Stunden 3—4 Portionen Wachs bearbeiten, d. h. aus 240—320 g Wachs 99 bis 132 g reinen Myricylalkohol vom Schmp. 87° darstellen.

Auf diese Weise wurden innerhalb einer Woche aus 838 g Wachs 340 g Alkohol vom Schmp. 87° gewonnen statt 465,3 g, was einer Ausbeute von 73,1% der Theorie entspricht.

Die verschiedenen bekannten Verfahren zur Darstellung von Olefinen aus den dazugehörigen Alkoholen, soweit sie in unserem Fall Verwendung fanden, führten zunächst zu unbefriedigenden Resultaten. Als Beispiele: Die Wasserabspaltung über den Phtalsäureester, mit wasserfreier Borsäure, die ölige Produkte ergab, die HJ-Abspaltung aus dem Jodid mit Chinolin. Die katalytische Wasserabspaltung nach Sendereus mit Tonerde konnte nicht angewandt werden, wegen des zu hohen Siede-

punktes des Alkohols, der bei der Destillation an sich schon selbst bei niederen Drucken weitgehende Zersetzung erleidet.

Zu erwähnen ist nur, daß bei dem Versuch, aus dem Jodid des Alkohols mit Hilfe von Chinolin HJ abzuspalten und so zum Olefin zu gelangen, — es wurden zu diesem Zweck 5 g Jodid mit 25 ccm frisch destillierten Chinolins 2 Stunden lang im Bombenrohr auf 150° erhitzt — ein zunächst dunkelrot, nach dem Umlösen aus Benzol schön goldorange gefärbter, Jod und Stickstoff enthaltender Körper erhalten wurde, der nicht näher untersucht wurde. Es ist anzunehmen, daß er das Chinoliniumjodmyricylat ist. Derartige gefärbte Chinoliniumsalze werden von Claus und Decker[4]) beschrieben. Sie haben alle Eigenschaften mit dem von uns erhaltenen Körper gemeinsam. Er löste sich glatt in Wasser und zeigte beim Erwärmen sowohl für sich als auch z. B. in benzolischer Lösung Vertiefung der Farbe, die beim Abkühlen der Lösung wieder zurückgeht. Am interessantesten ist das starke Schäumen der wässrigen Lösung. Hantzsch[5]) erklärt die Farbigkeit und besonders die Erscheinung der Farbvertiefung durch die Annahme, daß die Salze in zwei Formen existieren können: einer „benzoiden" und einer „chinoiden" folgendermaßen



Darstellung.

Mit Hilfe der Esterdestillationsmethode von Krafft[6]) konnte ich schließlich zum gewünschten Ziele gelangen. Nach dem Vorgange von Krafft verwendete ich den Palmitinsäureester des Alkohols. Dieser Ester ist von Gaskard[7]) bereits beschrie-

4) J. pr. Chem. 39, 305.
5) Ber. 44, 1783.
6) Ber. 16, 3020.
7) C. 1893. II. 421.

ben. Er gibt den Schmp. von 75° an. Diese Angabe ist mir erst nach Ausarbeitung eines Darstellungsverfahrens bekannt geworden, da sie in den gewöhnlichen Literaturverzeichnissen nicht aufgeführt ist. Ich beschreibe die Darstellung kurz, da sie in dem Zitat nicht angegeben ist. Nach den Angaben von Krafft[8]) wurde aus Kahlbaums reiner Palmitinsäure zunächst Palmitylchlorid dargestellt. Es wurden 25 g Palmitinsäure mit 25 g PCl_5 (theor. 23,7 g) zur Reaktion gebracht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen PCl_5 und des gebildeten $POCl_3$ im Vakuum, wobei die Temperatur von 150° nicht überschritten werden darf, — die Beschaffenheit des Palmitylchlorids hat, wie ich fand, einen gewissen Einfluß auf die Güte des dargestellten Esters — wog der Kolbeninhalt 24,8 g, was der theoretischen Ausbeute an Palmitylchlorid entspricht. Das Palmitylchlorid wurde nun mit dem Alkohol in einem Rundkolben gemischt, und zwar 20 g Chlorid mit 34 g Alkohol, um einen Überschuß an Chlorid zu haben. Theoretisch müßten 42,5 g Alkohol verwendet werden. Der Kolben wurde in ein Ölbad eingetaucht, das dann allmählich erhitzt wurde. Die Reaktion beginnt bei 130—140° unter Entwicklung von HCl ohne stürmisch zu werden. Es wurde schließlich bis auf 180° erwärmt und bei dieser Temperatur ca. 1 Stunde belassen. Dann war keine HCl-Entwicklung mehr zu bemerken. Das Reaktionsprodukt wurde nun mehrmals zur Zerstörung überschüssigen Palmitylchlorids mit Wasser ausgekocht. Beim Erkalten war das Produkt zu einem Kuchen erstarrt, der eine starke kristalline Struktur besaß. Man kann den Ester durch Umkristallisieren aus Äther am besten im Soxleth reinigen. Wir fanden den Schmelzpunkt zu 75°, der mit dem von Gaskard gefundenen übereinstimmt. Eine Analyse gab folgende Werte:

8) Ber. 16, 3020.

angewandt 0,1481 g gef. CO_2 0,4424 H_2O 0,1852.
Ber. für $C_{47}H_{94}O_2$ C 81,65% H 13,72% O 4,63%
gef. C 81,47% H 13,99% O 4,37%
(Ber. für $C_{46}H_{92}O_2$ C 81,57% H 13,69% O 4,73%)

Bei den Versuchen, den günstigsten Zersetzungsdruck und die günstigste Temperatur zu finden, stellte sich zunächst bald heraus, daß es vorteilhaft war, die Destillation unter Kohlensäure auszuführen. Ich erhielt nämlich zuerst immer Produkte, die wohl ungesättigten Kohlenwasserstoff darstellten, aber viel zu niedrige Werte bei der Bromtitration gaben und der Analyse nach Sauerstoff enthielten. Zum Beispiel

angew. 0,1556 g gef. CO_2 0,4808 H_2O 0,1994.
Ber. für $C_{31}H_{62}$ C 85,62% H 14,38%
gef. C 84,26% H 14,34% also 1,4% O!

Es wurde zunächst bei Drucken von 50—150 mm gearbeitet. Es stellte sich jedoch bald heraus, daß die Zersetzung auch bei 13 mm vonstatten geht, was entschieden von Vorteil war, da die Zersetzungstemperatur dadurch erheblich herabgesetzt werden konnte. Übrigens geht die Zersetzung bei 8 mm bedeutend langsamer, also schlechter vonstatten. Es gelingt so bei Einhaltung bestimmter Bedingungen, die Zersetzung zum gewünschten Ziele zu bringen, die entstehende Palmitinsäure vom höher siedenden Kohlenwasserstoff fast vollständig zu trennen und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von hohem Reinheitsgrad zu gewinnen. Zweckmäßig verwendet man einen Claisenkolben, dessen Ansatz zum Auffangen des Destillats nach Art der Schwertkolben bauchig erweitert ist, von ungefähr 150 ccm Inhalt. Durch den einen Hals wird eine fein ausgezogene Kapillare geführt, die über ein $CaCl_2$-Rohr, eine leere Waschflasche, eine Waschflasche mit konz. H_2SO_4 und ein T-Stück mit einem Kohlensäurekipp verbunden wird. In dem anderen Hals steckt ein Thermometer. Von dem Ansatz, der übrigens ziemlich lang sein muß, da er auch als Rückflußkühler Verwendung findet, führt ein Schlauch über das

Manometer, über eine leere Sicherheitsflasche, die ihrerseits wieder durch einen Hahn mit dem erwähnten T-Stück und damit mit dem Kipp verbunden ist, und über einen Hahn zur Wasserstrahlpumpe. So entsteht ein in sich vollkommen geschlossener Apparat, der es ermöglicht, daß CO_2 sowohl durch die Kapillare als auch durch den Ansatz strömen kann, was im Interesse eines schnelleren Füllens der Apparatur mit CO_2 liegt. Zur Erhitzung dient ein Metallbad, in dem ein bis 550° benützbares Thermometer steckt. Um nun eine Destillation in Gang zu bringen, füllt man einen Kolben ungefähr zu $^2/_3$ mit zerkleinertem Ester, schmilzt diesen über einer kleinen Flamme und führt nun die Kapillare ein. Man stellt den Kolben so schräg, daß der Ansatz nach oben zeigt und als Rückflußkühler wirken kann. Nachdem man alle Verbindungen hergestellt hat, evakuiert man dreimal und füllt dazwischen immer wieder mit CO_2. Nachdem wieder Vakuum hergestellt ist, erhitzt man, bis das Thermometer innen ca. 270—280° zeigt, was bei einer Badtemperatur von 320—340° bald einzutreten pflegt. Man läßt bei dieser Innentemperatur ungefähr eine Stunde. Die Flüssigkeit siedet ziemlich gleichmäßig und ruhig. Sollte das Sieden zu kräftig werden, muß man mit der Badtemperatur zurückgehen, da sonst nicht mehr alles im Rückflußkühler kondensiert wird. Es ist zwar nur Palmitinsäure, die da vorzeitig überdestilliert, es ist also ohne Bedeutung für die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, doch findet dann Kondensation im Schlauch statt, was Verstopfung und damit Unwirksamkeit der Wasserstrahlpumpe zur Folge hat. Es ist übrigens zweckmäßig die aus dem Heizbad herausragenden Teile des Kolbens — natürlich mit Ausnahme des Ansatzes — mit Asbest gut zu umkleiden.

Nach ca. 1 Stunde stellt man wieder durch Einleiten von CO_2 normalen Druck her, stellt den Kolben gerade, füllt wieder wie angegeben mit CO_2 und destilliert im Vakuum ab, schmilzt das Destillat unter CO_2 heraus und unterwirft es einer noch-

maligen Destillation, der Trennungsdestillation. Hierbei erhitzt man ganz langsam und vorsichtig. So gelingt es bei einer Badtemperatur von höchstens 270° bei 15 mm Druck die Palmitinsäure bei ihrem für diesen Druck bestimmten Siedepunkt von 225° abzudestillieren. Man reinigt den Ansatz durch Herausschmelzen möglichst gut von der Palmitinsäure. Nun destilliert man den im Kolben befindlichen Rest wieder unter CO_2 ab. Bei 13 mm liegt jetzt der Siedepunkt bei 290—300° bei einer Badtemperatur von ca. 310—320°. Diese Fraktion ist der gesuchte ungesättigte Kohlenwasserstoff. Er ist noch sauerstoffhaltig wie die Analyse zeigt, und besitzt den Schmp. 62°.

angew. 0,1594 g gef. CO_2 0,4950 H_2O 0,2070.
gef. 84,69% C 14,55% H also 0,76% O.

Zum Beispiel wurden 20 g Ester bei 12 mm unter CO_2 ca. ¾ Stunden unter Rückfluß auf 270° bis 280° erhitzt, dann wurde im Vakuum abdestilliert. Das Destillat war fast rein weiß und wog 18 g. Es wurde nunmehr vorsichtig fraktioniert. Bei 220° ging dann die gebildete Palmitinsäure über. Nachdem alle Palmitinsäure abdestilliert war und das Thermometer trotz Erhöhung der Badtemperatur fiel, wurde unterbrochen und die Palmitinsäure aus dem Ansatz herausgeschmolzen. Der im Kolben verbliebene Rest ging nun bei 290—298° über.

Es wurden erhalten

an Palmitinsäure 6,0 g ber. 7,42 g = 80,8% der Theorie,

an Kohlenwasserstoff 10,0 g ber. 12,90 g = 79,4% der Theorie.

So wurden bei einer Seriendarstellung aus 60 g Ester gewonnen

an Palmitinsäure 18,5 g statt 22,3 g ber. = 83,1% der Theorie,

an Kohlenwasserstoff 27,0 g statt 37,7 g ber. = 71,5% der Theorie.

Die Ausbeuten sind wohl für eine derartige etwas gewaltsame Reaktion als sehr gut zu bezeichnen.

Bei dieser Serie war ein und derselbe Kolben benutzt worden. Es hinterblieb in demselben ein Rückstand von 9 g, der mit Benzol herausgelöst wurde. Er stellt ein wenig erfreuliches Gemisch stark sauerstoffhaltiger Körper dar, deren Untersuchung zurückgestellt wurde.

Zur Reinigung kristallisiert man den Kohlenwasserstoff dreimal aus Aceton um, am besten am Soxhlet. Nach einmaligem Umkristallisieren erhält man bei der Analyse immer noch zu niedrige Kohlenstoffwerte.

angew. 0,1493 g gef. CO_2 0,4656 g H_2O 0,1892 g.
gef. 85,05% C 14,18% H also 0,77% O.

Schließlich kann man den Kohlenwasserstoff noch einmal über etwas festem KoH und unter CO_2 im Vakuum destillieren. Der Siedepunkt liegt bei

295° und 15 mm Druck, bei ca.
233° und 1,5 mm „ .

Der Schmelzpunkt des reinen Kohlenwasserstoffs liegt bei 64° [9]).

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. angew. 0,1215 g erh. CO_2 0,3806 g H_2O 0,1556 g
II. angew. 0,1756 g erh. CO_2 0,5508 g H_2O 0,2262 g

Ber. für $C_{31}H_{62}$	85,61% C	14,38% H
gef. I.	85,43% C	14,34% H
gef. II.	85,46% C	14,45% H
Ber. für $C_{30}H_{60}$	85,61% C	14,38% H

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Mikromethode von Rast in Kampfer hatte folgendes Ergebnis:

angew. 0,0059 g K.W. 0,0638 g Kampfer
beob. Δ = 8,25° (Mittel zweier Bestimmungen)

Molekulargew. ber. für $C_{31}H_{62}$	434,5
gef.	448,4
ber. für $C_{30}H_{60}$	420,5

Der gefundene Wert liegt $C_{31}H_{62}$ näher als $C_{30}H_{60}$.

9) Nach fünfmonatlichem Lagern war der Schmelzpunkt um 4° auf 68° gestiegen. Alle Präparate einschl. eines destillierten Produkt zeigten diese merkwürdige Schmelzpunktsveränderung, sodaß ein Verdunsten von Kristallösungsmittel nicht die Ursache sein kann. Vielleicht liegt Dimorphismus vor.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin—Benzol konnte als Lösungsmittel nicht verwendet werden wegen der geringen Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs unterhalb + 10° — ergab als Mittel von 5 Bestimmungen bei 5 verschiedenen Konzentrationen — 1,6 bis 8,1% — das Molekulargewicht 476,6. Als Konstante des Naphtalins wurde 68,9 der Rechnung zugrunde gelegt.

Konzentration	Δ	Molgew.	Substanz	Naphtalin
1,63%	0,236	476,9	0,2539	15,5426
2,74%	0,405	466,5	0,2771	10,1060
3,24%	0,465	479,5	0,5039	15,5426
4,95%	0,730	467,9	0,5010	10,1060
8,14%	1,139	492,5	1,2657	15,5426

Aus Aceton kommt der Kohlenwasserstoff in schönen stark verfilzten Kristallen heraus, die leider so klein und so dicht gepackt sind, daß es nicht gelungen ist, irgend eine bestimmte Kristallform zu definieren. Das Bild, das der Kohlenwasserstoff unter dem Mikroskop bietet, ist folgendermaßen zu beschreiben: größtenteils schuppig, plattig, ausgebildete Kristalle von meist rechteckiger Form mit scharf ausgeprägten Kanten, an denen starke Reflektion stattfindet. Einzelne Individuen, die sich durch ihre Lage deutlich hervorheben, zeigen Doppelbrechung (viermalige Auslöschung im polarisierten Licht).

Als silberglänzende schneeweiße Kristallmasse kann man den Kohlenwasserstoff aus Essigester erhalten. Er ist unter keinen Umständen pulverisierbar, nur mit Aufbietung von Kraft kann man mit einem Metallspatel Teile von der zähen paraffinartigen Masse abspalten. Die Teilchen sind reibungselektrisch.

Der Kohlenwasserstoff ist löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Pyridin u. a. Lösungsmittel beim Erwärmen, spielend leicht in der Kälte in Schwefelkohlenstoff, in Aceton schwer löslich und in Äther und besonders in Alkohol geradezu unlöslich. Interessant ist, daß die Lös-

lichkeit in Benzol oder Chloroform innerhalb eines Grades sich von hoher Löslichkeit bis zu gallertiger fast vollständiger Ausscheidung ändert. Diese Erscheinung tritt bei Benzol bei ungefähr $+10^0$ ein, und zwar sowohl beim Abkühlen als auch beim Erwärmen.

Die ungesättigte Natur des Kohlenwasserstoffes konnte leicht nachgewiesen werden. Er reagiert in Chloroform gelöst sehr kräftig mit Brom in Chloroformlösung ebenso wie mit Chlorjod in Chloroformlösung, sogar noch bei 0^0. Ebenso ergab die Probe mit Tetranitromethan ein positives Ergebnis: es trat sofort Gelbfärbung ein. — Die Pictet'schen Kohlenwasserstoffe und damit auch Brodie's reagieren mit Brom erst bei 250^0 und in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung nur unter Substitution. Bromwasserstoffbildung trat bei unseren Versuchen nur in ganz geringem Maße auf. Auch reduzierte der Kohlenwasserstoff alkalische Permanganatlösung in der Kälte. Es wurde zur Lösung des Kohlenwasserstoffs ein Benzol verwendet, daß 24 Stunden mit einer starken sodaalkalischen Permanganatlösung geschüttelt worden war. Außerdem wurde ein permanganatbeständiges Wasser „für Leitfähigkeitsmessungen" verwendet. Etwas Kohlenwasserstoff wurde mit wenig Benzol, in einer sorgfältigst gereinigten Flasche mit Schliffstopfen gelöst und dazu eine sodaalkalische sehr verdünnte Permanganatlösung gegeben. In einer zweiten Stöpselflasche wurden die gleichen Mengen Benzol und Permanganatlösung als Blindversuch gemischt. Dann wurde auf der Maschine geschüttelt. Nach bereits einer Stunde hatte sich in der ersten Flasche eine große Menge Braunstein gebildet, während in der anderen Flasche nichts verändert war. Damit ist wohl die ungesättigte Natur des Kohlenwasserstoffs zweifellos festgestellt.

Quantitative Bestimmung.

Wie sich zeigte, konnte der Kohlenwasserstoff mit Brom in Chloroform und mit Chlorjod und Te-

trachlorkohlenstoff titriert werden, nach dem Vorgange von Pummerer und Mann, die diese Methode für die titrimetrische Bestimmung des Kautschuks im hiesigen Laboratorium anwandten.

Die Kohlenwasserstofflösung in Chloroform wurde wurde mit einem Überschuß von Brom in Chloroform lösung versetzt, und nach mehrstündigem Stehen bei 0^0 das nach Zusatz von Kaliumjodid durch überschüssiges Brom freigemachte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. Es wurde auch die gebildete Säure mit Natronlauge titriert, als Bromwasserstoff gewertet, auf Brom umgerechnet und von dem gefundenen Bromverbrauch abgezogen. Die Titration mit Chlorjod wurde genauso ausgeführt, nur wurde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Während der Einwirkungszeit wurde das Reaktionsgefäß, ein Erlenmeyer mit Schliffstopfen im Dunkeln belassen. Auch hier stimmen die erhaltenen Zahlen besser für $C_{31}H_{62}$ als für $C_{30}H_{60}$. Halogenwasserstoff trat nur in geringer Menge auf.

Titration mit Brom in Chloroform.

Einwirkungszeit 16 Stunden bei 0^0. angew. 0,4212 g K.W. angew. 25 ccm einer Bromlösung die 31,5 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung entsprach. Zurücktitriert 14,7 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat. Es wurde also eine 16,8 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat entsprechende Menge Brom verbraucht. Der Verbrauch an NaOH betrug 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ Lösung entsprechend 0,01199 g Brom.

Bromverbrauch 0,1655 g Br = 16,8 ccm $\frac{n}{10}$ Thio
0,0120 g Br = 1,5 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH

wirkl. Bromaufnahme 0,1535 g

Verbrauch ber. für $C_{30}H_{60}$ 0,1605 g in % **95,60**
für $C_{31}H_{62}$ 0,1549 g in % **99,06**

Titration mit Chlorjod.

angew. 0,2125 g K.W.

Verbrauch gef. zu 0,1231 g Jod.

Verbrauch ber. für $C_{30}H_{60}$ 0,1282 g in % **95,97**
für $C_{31}H_{62}$ 0,1244 g in % **99,16.**

Dibromid.

Die Darstellung des Dibromids in fester Form ist ebenfalls gelungen. Ich verfuhr zunächst so, daß ich den Kohlenwasserstoff in Chloroform löste und mit überschüssigem Brom über Nacht stehen ließ und dann mit Alkohol ausfällte. Es zeigte sich jedoch, daß selbst bei Anwendung eiskalten Alkohols und Ausfällen in der Kälte stets Produkte resultierten, die bei der Analyse zu hohe Kohlenstoffwerte ergaben. Wenn man die Fällung bei Zimmertemperatur vornahm, konnte eine deutliche Erwärmung der Lösung festgestellt werden. Die Mischungswärme von Chloroform und Alkohol ist sehr gering. Die Analyse des dabei erhaltenen bromhaltigen Körpers ergab folgende Werte:

ber. für $C_{31}H_{62}Br_2$	62,59% C	10,51% H	26,89% Br
gef.	68,81% C	11,69% H	19,95% Br

angew. 0,1386 g gef. 0,3497 g CO_2 0,1448 g H_2O.

Man kann diesen Befund nur so erklären, daß unter der Einwirkung des Alkohols Bromwasserstoff abgespalten wird unter Cyklisierung. Der Ersatz eines Bromatoms durch die Äthoxygruppe kommt nicht in Frage, da die Substanz keinen Sauerstoff enthält; auch konnte keine zurückgebildete Doppelbindung nachgewiesen werden. Es würde in diesem Falle ein Gemisch aus ca. 37% Dibromid und 63% „Monobromid" vorliegen.

Jedenfalls war bei der Darstellung des Dibromids die Verwendung von Alkohol zu vermeiden[10]), eine Fällung mit Petroläther gelang nicht. Ich erhielt das Dibromid dann dadurch, daß ich den Kohlenwasserstoff in Schwefelwasserstoff mit Brom behandelte — ich ließ ca. 36 Stunden im gut verschlossenen Gefäß im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur stehen — und entfernte nach dieser Zeit Lösungsmittel und überschüssiges Brom bei nicht mehr als 30° im Vakuum. Ich erhielt dann gut stimmende Analysenwerte.

---

10) Vergl. Krafft, Ber. 17, 1371 ff.

CH-Bestimmung.

I. angew. 0,1246 g gef. CO_2 0,2872 g H_2O 0,1196 g
II. angew. 0,1252 g gef. CO_2 0,2884 g H_2O 0,1210 g

Brombestimmung.

I. angew. 0,1204 g gef. AgBr 0,0758 g
II. angew. 0,1510 g gef. AgBr 0,0971 g

Ber. für $C_{31}H_{62}Br_2$	62,6% C	10,5% H	26,9% Br
gef. I.	62,8	10,7	27,4
gef. II.	62,8	10,8	27,4
Ber. für $C_{30}H_{60}Br_2$	62,0	10,4	27,6

Auch hier stimmt die Analyse wieder besser auf die Formel mit C_{31} als auf die mit C_{30}.

Das so dargestellte Dibromid ist eine weiße wachsartige Masse vom Schmp. 62°. Es unterscheidet sich vom Kohlenwasserstoff nur durch seine größere Löslichkeit in heißem Alkohol.

Der ungesättigte Kohlenwasserstoff reagiert in der Kälte weder mit HNO_3 noch mit konz. H_2SO_4. Beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 tritt Verkohlung ein.

Versuche zur Polymerisation.

Ferner habe ich den Kohlenwasserstoff in einem zugeschmolzenen Röhrchen im Benzoldampf ca. 400 Stunden lang erhitzt. Dabei hatte er etwas Sauerstoff aufgenommen und der Bromtiter war stark zurückgegangen.

gef. I. 84,85% C 14,28% H also 0,87% O
gef. II. 84,87% C 14,34% H also 0,78% O

I. angew. 0,1458 g gef. CO_2 0,4536 g H_2O 0,1861 g
II. angew. 0,1231 g gef. CO_2 0,3770 g H_2O 0,1568 g

Titration mit ClJ in $CHCl_3$ angew. 0,1206 g

Ber. Verbrauch 0,07045		Aufn. also 91,87%
Gef. Verbrauch 0,06473	Aufn. vor d. Erh.	99,16%
	Abnahme d. Aufn.	7,29%

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Kampfer ergab das Molekulargewicht zu **450,1.** Angew. 7,2 mg K.W. 77,1 mg Kampfer gef. $\Delta = 8{,}3°$. Demnach ist wohl eine Polymerisation nicht einge-

treten. Wir erhitzten den Kohlenwasserstoff unter Rückfluß im Vakuum unter CO_2 ungefähr 8 Stunden lang. Beim Abdestillieren gingen nur noch $^1/_3$ der angewandten Menge bei 295° über. Aus Zeitmangel wurden keine weiteren Versuche mit dem im Kolben verbliebenen Rest angestellt, der nur sehr schwach Brom entfärbte.

Hydrierung.

Es gelang schließlich den ungesättigten Kohlenwasserstoff nach der Methode von Willstätter zu hydrieren. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet. Nach ca. einer Stunde war bereits mehr als die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Aus der Cyclohexanlösung, die Bromlösung nicht mehr entfärbte, konnte der gesättigte Kohlenwasserstoff mit Aceton ausgefällt werden. Aus 2,1 g ($^1/_{200}$ Mol) Olefin konnten 2 g Paraffin gewonnen werden entsprechend einer Ausbeute von 95,24% der Theorie. Aus Aceton umkristallisiert erhielt man schöne glänzende Kristallschuppen die bereits bei 68—69° schmolzen[11]). Der Schmelzpunkt dieses gesättigten Kohlenwasserstoffes stimmt mit dem in der Literatur für Hentriakontan angegebenen gut überein. Krafft[12]) hat das Hentriakontan aus Palmiton durch Reduktion dargestellt und gibt den Schmp. 68° an. Gaskard[13]) findet den Schmp. 69° für den Kohlenwasserstoff, den er bei der Reduktion von Myricyljodid mit Natriumamalgam erhielt. Lipp und Popp[14]) reduzierten Karnaubawachsmyricylalkohol mit Jodwasserstoffsäure und fanden

11) Auch hier war nach fünfmonatlichem Lagern der Schmp. um 4° auf 72—73° gestiegen. Levene beschreibt in C. 1915 II 650 einen K.W. vom Schmp. 73—74°, den er aus Melissyljodid (aus Karnaubawachsmyricylalkohol) durch Reduktion mit Zn und HCl erhielt und Isotriakontan nannte. Nach wie vor ergab der Mischschmelzpunkt mit Krafftschen Hentriakontan keine Depression.

12) Ber. 15, 1714.

13) C. 1921 III 1405.

14) Dissert. München T.H. 1916.

den Schmelzpunkt des dargestellten Paraffins zu 68—68,5°. Der Schmelzpunkt des Triakontans gewonnen durch Elektrolyse von palmitinsaurem Kalium, wird von Petersen[15]) mit 66,1° und von Francis[16]) mit 65,5—66° bezw. mit 66,5°[17]) angegeben, gewonnen aus Pentadecyljodid und Natrium wird er von Gaskard[13]) mit 65,6—66° angegeben.

Mischproben unseres Kohlenwasserstoffes mit dem durch Reduktion von Palmiton nach Krafft erhaltenen, der im hiesigen Laboratorium eigens dazu hergestellt wurde, gaben keine Depression des Schmelzpunktes. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in Kampfer ergab den Wert **453,3**

ber. für $C_{31}H_{64}$ **436,5**

ber. für $C_{30}H_{62}$ 422,5

angew. 0,0060 g Subst. 0,0782 g Kampfer $\Delta = 6,8$.

Es ist also wohl kein Zweifel, daß hier Hentriakontan vorliegt.

Der Kohlenwasserstoff ist ebenfalls noch unpulverisierbar, aber es gelingt viel leichter einzene Schuppen abzutrennen, während ja der ungesättigte Kohlenwasserstoff dem Zerkleinern durch eine gewisse Zähigkeit widersteht. Für das mikroskopische Bild gilt dasselbe wie das beim ungesättigten Kohlenwasserstoff Gesagte. Auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen ist er dem ungesättigten Kohlenwasserstoff sehr ähnlich, nur noch etwas schwerer löslich. Wenn man die Unterschiede zwischen gesättigtem und ungesättigtem Kohlenwasserstoff zum Ausdruck bringen will, gerät man in Verlegenheit, und muß zugeben, daß sie sich sehr ähnlich sind. Der gesättigte Kohlenwasserstoff zeichnet sich nur durch etwas geringere Löslichkeit, größere Kristallisationsfähigkeit und losere Packung der Kristalle aus. Wie man ja auch am Schmelzpunkt sieht, unterscheidet sich der gesättigte Kohlenwasserstoff von

15) Z. el. Chem. 12, 144.
16) C. 1926 II 1843.
17) C. 1927 II 1938.

seinen Derivaten, das Dibromid eingeschlossen, sehr wenig in physikalischer Hinsicht. Man sieht, daß mit zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen in einer Kette die Unterschiede im physikalischen Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe und ihrer einfachen Derivate, deren Substituenten am Ende der Kette sich befinden, immer mehr verschwinden werden, um schließlich ganz aufzuhören.

Ozonisierung.

Schließlich wurde der ungesättigte Kohlenwasserstoff noch durch Ozonisation in eine Säure verwandelt. 2,5 g Kohlenwasserstoff wurden in reichlich Chloroform gelöst — die Löslichkeit bei 0^0 ist sehr gering — und bei 0^0 ein Ozonstrom aus dem Siemensozonisator bis zum Verschwinden der Bromreaktion eingeleitet, was nach ca. 16 Stunden der Fall war. Das Chloroform wurde vorsichtig bis auf einen kleinen Rest verdampft, und dann Wasserdampf eingeleitet. Im Destillat konnte Ameisensäure nachgewiesen werden: neutrale Silbersalzlösung wurde beim Erwärmen reduziert. Die im Kolben zurückgebliebene Substanz war, wie an einer Probe festgestellt wurde, völlig in Soda löslich, also eine Säure. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Alkohol und Petroläther (Sdp. $80—90^0$) konnte der Schmelzpunkt bis auf 86^0 erhöht werden. Bei nochmaligem Kristallisieren aus Methylalkohol, wobei der Alkohol aus Versehen längere Zeit im Kochen blieb, war der Schmelzpunkt wieder bis auf ca. 80^0 gesunken. Offenbar hatte sich etwas Methylester gebildet. Es wurde nun mit methylalkoholischer Kalilauge ca. einen Tag lang unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich schöne Kristalle aus, die offenbar das Kaliumsalz der Säure darstellen. Sie waren glatt in Wasser unter starkem Schäumen löslich. Sie wurden abfiltriert, in Wasser gelöst, und mit Salzsäure die Säure ausgefällt. Diese wurde abfiltriert und nach dem Trocknen aus Petroläther (Sdp. $80—90^0$) umkristalli-

siert. Es resultierten schöne blendend weiße zu büscheligen Aggregaten vereinigte Kristalle. Der Schmelzpunkt lag nun bei 88°. Durch unglücklichen Zufall ging die an und für sich schon sehr geringe Menge verloren, sodaß keine Analyse und keine weiteren Versuche damit angestellt werden konnten. Die Analyse würde ohnedies keine zuverlässige Entscheidung über die Formel bringen, da die Werte $C_{29}H_{58}O_2$ und $C_{30}H_{60}O_2$ zu nahe beieinander liegen.

Ber. für $C_{29}H_{58}O_2$ 79,36% C 13,37% H_2O 7,07% O
Ber. für $C_{30}H_{60}O_2$ 79,56% C 13,37% H_2O 7,29% O

Bei der Ozonisation ist eine Säure entstanden, die ein Kohlenstoffatom weniger hat als der angewandte Kohlenwasserstoff. Hat der Kohlenwasserstoff die Formel $C_{30}H_{60}$ so müßte Montansäure entstanden sein, der die Formel $C_{29}H_{58}O_2$ zugeschrieben, und deren Schmelzpunkt zu 86° angegeben wird[18]). Die Säure, die man aus Myricylalkohol durch Erhitzen mit Natronkalk erhält, der die Formel $C_{31}H_{64}O_2$ zukommt, hat nach Gaskard[19]) den Schmp. 90°. Der Schmelzpunkt unserer Säure liegt also genau in der Mitte, ein Anhaltspunkt dafür, daß hier die Säure $C_{30}H_{60}O_2$ vorliegt.

Es ist also gelungen durch Destillation von Palmitinsäureester des Myricylalkohols aus Karnaubawachs entgegen der Literaturangabe einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zu gewinnen, seine ungesättigte Natur zu beweisen, eine Anzahl Derivate darzustellen und dabei physikalische Daten zu erhalten, aus denen man den Schluß ziehen muß, daß der verwendete Myricylalkohol und damit seine Derivate 31 Kohlenstoffatome haben.

18) C. 1922 IV. 561, Tropsch.
19) C. 1921 III 1405.

Herrn Professor Pummerer möchte ich an dieser Stelle für die Hilfe, die er mir durch Rat und Tat in reichem Maße zuteil werden ließ, meinen allerherzlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Am 2. November 1900 wurde ich in Nogowschütz Kr. Gr. Strelitz O/S. als Sohn des Gutspächters Carl Kranz und seiner Ehefrau Helene, geb. Frost, geboren. Ich besuchte von 1906 bis 1913 die private „Höhere Schule in Löwen/Schlesien", von 1913 das humanistische Gymnasium in Waldenburg in Schlesien. Hier bestand ich am 8. Juni 1918 die Notreifeprüfung, da ich zum Heeresdienst eingezogen wurde. Ich diente bei der II. Matrosendivision in Wilhelmshaven bis Dezember 1918 und bis August 1919 beim schlesischen Grenzschutz. September 1919 bezog ich die Universität Breslau, um Chemie zu studieren. Ostern 1922 siedelte ich nach Greifswald über, wo ich am 29. Juli 1924 den ersten Teil des Verbandsexamens bestand. Prüfer war Herr Professor Pummerer. Von Mai 1925 an studierte ich an der Universität Erlangen. Hier bestand ich den zweiten Teil des Verbandsexamens am 15. Januar 1927 wiederum bei Herrn Professor Pummerer. In demselben Monat begann ich unter Leitung von Herrn Professor Pummerer die vorliegende Arbeit. Von Mai 1928 bis Dezember 1928 wurden die Arbeiten, wegen Beschäftigung in der Technik unterbrochen. Die Arbeit wurde im März 1929 beendet.

Ich bin evangelisch und besitze die preußische Staatsangehörigkeit.